

## (19) 日本国特許厅(JP)

# (12)特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3705272号

(P3705272)

(45) 発行日 平成17年10月12日(2005.10.12)

(24) 登録日 平成17年8月5日 (2005.8.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I		
HO1L 33/00	HO1L	33/00	N
CO9K 11/08	СО9К	11/08	1.
CO9K 11/62	C09K	11/62	CQF
CO9K 11/88	CO9K	11/88	CPC

請求項の数 6 (全 18 頁)

(21) 出願番号 (22) 出願日 特願2003-42030 (P2003-42030) 平成15年2月20日 (2003.2.20)

(65) 公開番号

特開2004-253592 (P2004-253592A)

(43) 公開日

平成16年9月9日(2004.9.9)

審查請求日

平成15年10月23日 (2003.10.23)

(73)特許権者 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(74)代理人 100079887

弁理士 川瀬 茂樹

(72) 発明者 藤原 伸介

大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号住

友電気工業株式会社大阪製作所内

審查官 古田 敦浩

最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】白色発光素子

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

### 【請求項2】

【請求項3】

合成することを特徴とする白色発光素子。

塊状のZnSSe結晶蛍光板を使用する場合において蛍光板を構成するZnSSe結晶の 平均粒径を蛍光板の厚みより大きくすることを特徴とする請求項1または2に記載の白色

発光素子。

## 【請求項4】

ZnSSe蛍光板を単結晶ZnSSeによって構成することを特徴とする請求項3に記載の白色発光素子。

### 【請求項5】

Z n S S e 結晶中の Z n S の組成比を x 、 Z n S e の組成比を (1-x) とし、 青色発光 L E D の発光波長を  $\lambda$  L E D としたとき  $\lambda$  L E D としたとき  $\lambda$  L E D としたとき  $\lambda$  S e の組成比を  $(2.65+1.63x-0.63x^2)$  n m としたことを特徴とする請求項  $1\sim4$  の何れかに記載の白色発光素子

### 【請求項6】

10

20

30

青色発光LEDはInGaN系であることを特徴とする請求項1~5の何れかに記載の白色発光素子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、単一の素子構造で照明用、表示用、液晶バックライト用などに利用できる白色を発生することができる白色発光素子に関するものである。

[0002]

小型の発光素子として数多くの発光ダイオード(LED; light emitting diode)や、半導体レーザ(LD; laser diode)が製造され販売されている。輝度の高いLEDとして、赤色LED、黄色LED、緑色LED、青色LEDなどが市販されている。赤色LEDはAIGaAs、GaAsPなどを活性層としているLEDである。黄色、緑はGaPを発光層とするLEDがある。橙色・黄色はAIGaInPを発光層とするLEDによって作り出す事ができる。

[0003]

広いバンドギャップのバンド間遷移を要求する青色が最も難しくて困難であった。SiC、ZnSe、GaN系のものが試みられ競っていたが輝度高く寿命の長いGaN系が圧倒的に優れていることがわかり勝敗は既に付いている。GaN系のLEDは実際には活性層がInGaNなのでInGaN系LED、InGaN・LEDなどと以後書く事にするが、基板はサファイヤで層構造の主体はGaNである。これらのLEDやLDなどの半導体発光素子はバンドギャップ遷移を利用するから当然にスペクトル幅の狭い単色の発光である。そのままでは半導体素子によって複合的な色を作ることはできない。

[0004]

【従来の技術】

照明用光源は単色光源では役に立たない。液晶用バックライトも単色光源は不可である。照明には白色光源が必要である。特に演色性の高い白色が望ましい。液晶用バックライトにも白色光源が必要である。照明用光源としてはいまもなお白熱電球や蛍光灯が専ら使われている。白熱電球は演色性が高いので照明として好適なのであるが、効率が悪いし寿命も短くかさばるという欠点がある。蛍光灯は寿命が短く重量物が必要であり大型の重い装置となる。

[0005]

より小型、より長寿命、より高効率、より安価な白色光源の出現がつとに待たれるところである。軽量・小型・長寿命・高効率ということであれば、それはもう半導体素子しかないと思われる。

[0006]

事実、青色LED、緑色LED、赤色LEDが存在するのであるから、これらの光の三元色を組み合わせれば白色が合成される筈である。青、緑、赤の3種類のLEDをパネルに一様に取り付けて同時に発光させると白色となる筈である。そのような3色混合LEDはすでに提案され一部に実施もされているようである。3色混合で白色ができるのだが分離した単色に見えてはいけないので高密度に3種のLEDを分布させなければならない。

50

#### [0007]

それに3種類のLEDは電流・電圧・発光特性がみんな違うので電源を別にしなければならず3電源となる。輝度にばらつきがあって揃えるのが難しい。そのような問題があるが何よりも3種類のLEDを多数並列密集させるので高価な光源となってしまう。

#### [0.0.0.8]

## [0009]

(A) GaN系白色発光素子(YAG+InGaN-LED;図1)

これはInGaN-LEDを用いるもので、例えば、

## 【非特許文献1】

光機能材料マニュアル編集幹事会編「光機能材料マニュアル」、オプトエレクトロニクス 社刊、1997年6月発行、p457に説明されている。図1にその構造を示す。

#### [0010]

「型リード2の水平部分に凹部3を設け、凹部3の底にInGaN-LED4を取り付ける。凹部3にはCe添加YAG蛍光剤を分散させた樹脂5を収容する。YAG蛍光剤には青色光を吸収して、よりエネルギーの低い黄色を発生するという性質がある。そのようにある材料がエネルギーの高い光を吸収して電子励起され励起電子が元のレベルに戻る時に出すエネルギーの低い光を蛍光と言う。それを出す材料を蛍光剤と言う。いろいろなレベルを経由して元の準位に戻るのでエネルギーの広がりがあり蛍光のスペクトルは広い。エネルギーの損失分は熱になる。

#### [0011]

InGaN-LED4の電極6、7はワイヤ8、9によってリード2とリード10に接続される。リード2、10の上部や蛍光剤樹脂5は透明樹脂20によって覆われる。それによって砲弾型の白色発光素子が製作される。InGaN-LEDは絶縁性のサファイヤ基板を用いるから底面にn電極を設けることができず上面2箇所にn電極、p電極が形成されワイヤが2本必要である。

#### [0012]

これは I n G a N 系青色 L E D 4 の 周りを、 Y A G 蛍光剤を分散させた樹脂層 5 で 包囲し、 蛍光剤によって青色光 B の一部を黄色光 Y に変換し、もとの青色光 B と黄色光 Y を合成することによって、白色 W (=B+Y)を実現している。単一の発光素子で白色を作ることができる。ここで Y A G 蛍光剤として C e 賦活されたものを使用している。 I n G a N - L E D の青色光 B として 4 6 0 n m の光を使用する。 Y A G で変換された黄色光 Y の中心波長は 5 7 0 n m 程度である。つまり Y A G は 4 6 0 n m の 青色光を吸収して 5 7 0 n m 程度にブロードなピークをもつ黄色光に変換するのである。

## [0013]

発光素子のInGaN-LEDは高輝度で長寿命だから、この白色発光素子も長寿命という利点がある。しかしYAGが不透明な材料なので青色光が強く吸収されてしまい、しかも変換効率は良くない。これは色温度7000K程度の白色発光素子を実現している。

## [0014]

(B) ZnSe系白色発光素子(ZnCdSe発光、ZnSe基板蛍光剤;図2) これは青色光源としてInGaN-LEDでなくZnCdSe-LEDを使う。蛍光を利用するが独立した蛍光剤を用いない。優れて巧妙な素子である。本出願人になる、 10

20

30

40

## [0015]

## 【特許文献1】

特開2000-82845号「白色LED」

#### [0016]

によって初めて提案されたものである。図2に示すLEDの構造を示す。GaN基板でなくZnSe 基板22を用いる。不純物ドープされたZnSe 基板22の上にZnCdSe エピタキシャル層よりなる発光層を設ける。ZnCdSe は485 n mの青色を出す。ZnSe 基板には、I、AI、In、Ga、CI、Br の何れかが発光中心としてドープしてある。不純物ドープZnSe 基板22は青色の一部を吸収して585 n mに中心をもつブロードな黄色光を発生する。青色光Bと黄色光Yが合成されて、白色Wを作り出す(W=B+Y)。

#### [0017]

実際には図2のZnCdSe-LEDもリードに付け透明樹脂で囲んで図1の素子のように砲弾型の発光素子にするのであるが、それは図示を略した。これはn型ZnSe基板に不純物ドープしてn型基板自体を蛍光板として利用する。エピ層のZnCdSeは青色を発し、ZnSe基板は黄色の蛍光を発生する。両者が合わさって白色Wとなる。

## [0018]

LEDであるから基板は必須である。基板は発光層の物理的な保持機能の他に蛍光板としても機能している。つまり基板を二重に有効利用する精緻な構造となっている。YAGのような独立の蛍光剤が不要である。それが大きい利点である。

#### [0019]

不純物ドープZ n S e の発光のことを S A 発光(self activated)と呼ぶ。これは、4 8 5 n m の青色光と中心波長 5 8 5 n m の黄色光を使用し、1 0 0 0 0 K  $\sim$  2 5 0 0 K の間の任意の色温度の白色を実現している。Z n S e 基板を薄くするか不純物濃度を下げると蛍光が劣勢になり Z n C d S e 発光層の青色光が有力になる。色温度の高い白色が得られる。Z n S e 基板を厚くするか不純物濃度を上げると蛍光が優越するから色温度の低い白色が得られる。そのようにちょっとした工夫でいろいろな色温度の白色を得ることができる。

## [0020]

先述のようにバンドギャップの広い半導体としてZnSe、SiC、GaNの3つがある。SiCは間接遷移で効率が悪く初めから競争にならない。単結晶基板を製造できるZnSeが一次有力であったが、現在はサファイヤ基板上のGaN、InGaN薄膜によるInGaN青色光が長寿命、高輝度、低コストの青色LEDとして勝利を納めている。InGaN/サファイヤーLEDはより波長の短い(エネルギーの高い)青色光を発生できるし、長寿命であり高輝度である。

## [0021]

ZnSeは寿命が短くエネルギーが低い(波長が長い)ので青色光LEDとして遅れをとったが、この白色発光素子Bでは基板自体を蛍光板とし特別な蛍光剤を不要とし経済性に優れ低コストの白色発光素子に成長する可能性がある。

## [0022]

先述の(A) GaN系白色発光素子のInGaN-LEDは図3の色度図において、460nmの青色(m点)を発生し、CeドープYAG蛍光剤は青色光を吸収して568nmにピークのある黄色(d点)を発生する。だから(A) GaN系白色発光素子(YAG+InGaN-LED)は直線md上の点に対応する複合的な色を生成できる。直線mdは白色領域Wの左端を横切る。だから白色を作り出すことができる。先述の7000Kの白色というのはWの内部のX=0.31、Y=0.32の点である。色温度がかなり高い白色になるのはInGaN-LEDの発光する光が青色光といっても波長が短かいからである。

#### [0023]

もう一つの(B)ZnSe系白色発光素子(ZnCdSe/ZnSe基板)は活性層のZ

10

20

30

40

n C d S e が 4 8 5 n m の 青色光を発生 し図 3 の 色度図の j 点に対応する。不純物(A l 、 I n、 B r、 C l、 G a、 I ) ドープ Z n S e の 蛍光は 5 8 5 n m 程度の 黄色光の 蛍光を発生する。図 3 においてそれは c 点にあたる。活性層からの 4 8 5 n m の 青色光(j 点)と、 Z n S e 基板からの 5 8 5 n m の 黄色光(c 点)が合成されると 直線 j c 上の任意の色を作り出すことができる。好都合なことに、この直線 j c は白色領域Wを左から右まで 横切る。ということは Z n S e 厚み、不純物 濃度を変化させて 様々の 色温度の 白色を作り出す事ができるということである。

[0024]

ここで10000K、8000K、7000K、6000K、5000K、4000K、3000K、4000K、3000K、2500Kの色温度の白色の座標を点によって示した。そのようにZnSe 系白色発光素子は直線 jcの傾きがゆるくて白色領域を長く横切る。そのおかげで多様な色調(色温度)の白色を作ることができる。その点で(A)のGaN系白色発光素子より便利である。

[0025]

【発明が解決しようとする課題】

[1. ZnSe系白色発光素子の利点と欠点]

ZnSe系白色発光素子の色の合成を色度図(図3)で見ると、ZnCdSe-LEDの青色光B(485nm、j点)とZnSe基板の黄色光Y(585nm、c点)を結んだ直線jcが、白色光の軌跡(10000K~2500K)と、ほぼ一致している。ZnSe基板厚みを変える、不純物濃度を変えるなどして青色光Bと黄色光Yの割合を変えるだけで任意の色温度(10000K~2500K)の白色を得ることができる。素子構造が小型、簡単であり電極も単純であるなどの利点はある。

[0026]

[0027]

しかしながらZnSe系LEDは劣化しやすく寿命が短いことが欠点である。発光のため大電流を流すので欠陥が増加して劣化が進行する。劣化すると発光効率が低下する。やがて発光しなくなる。短命であること、それはZnSe基板上の発光素子に共通の難点である。

[0028]

また青色光Bと黄色光Yを混ぜて白色Wを合成する場合、必要な青色光Bと黄色光Yの比率が問題である。エネルギーの高い445 n m近辺の波長の青色光を使用したとき必要な青色光の比率が最も小さくなる。エネルギーのより低い485 n m近辺(j 点)の青色光を使用したとき、445 n mの青色光と比べて2倍程度の青色光が必要となる(B:Y=2:1)。

[0029]

ここで青色光は黄色光と比べて視感度が低いので青色光の比率が小さい方が発光効率が高くなる。したがって、青色光をより多く必要とする ZnSe系の白色発光素子は効率の点で不利である。

[0030]

[2. GaN系白色発光素子の利点と欠点]

それに対してGaN系(InGaN-LED+YAG)の白色発光素子では青色が $460nm\sim445nm$ で、必要なパワーの比はB:Y=1:1であり、青色がZnSe系の半分で済む。だから効率の点で有利である。また、GaN系の発光素子が長寿命であることから、それを利用した白色発光素子も比較的長寿命である。

[0031]

50

40

30

しかしながら、GaN系白色発光素子では、発光に伴ってYAG蛍光剤やそれを包含する透明樹脂が熱変性して性能が劣化することが知られている。この熱変性であるが、青色発光素子からの発熱だけでなく、蛍光剤の発熱も原因になっていると考えられる。蛍光剤は励起光と蛍光発光の波長の違い(エネルギーの違い)のため、必ず発熱する。このように発熱する蛍光剤が、熱伝導が極めて悪い透明樹脂中に分散していることから、蛍光体やそれを取り巻く樹脂の温度が上昇しやすく、そのため劣化してしまうわけである。従って、GaN系(InGaNーLED+YAG)の白色発光素子の課題として、蛍光剤とそれを取り巻く樹脂の寿命向上が挙げられる。また透明樹脂に蛍光剤を分散させた場合、光が蛍光剤によって乱反射してしまい、素子からの光の取り出し効率が低下してしまう問題がある。

[0032]

蛍光剤中で発生する熱を外部に放散させ、蛍光剤やそれを取り巻く樹脂の温度上昇を防ぐことにより性能の劣化を抑制することのできる白色発光素子を提供することが本発明の第1の目的である。長寿命の白色発光素子を提供することが本発明の第2の目的である。また、蛍光剤による光の乱反射を抑制し光の取り出し効率を高めることのできる白色発光素子を提供することが本発明の第3の目的である。

[0033]

【課題を解決するための手段】

1. 本発明は、InGaN-LEDの上にZnSSe塊状または粉末固化状蛍光板を積み重ねた白色発光素子を提案する。波長の短い青色光を発光する<math>InGaN-LED発光の一部をZnSSe結晶からなる塊状または粉末固化状の蛍光材によって黄色光に変換し、青色光Bと黄色光Yを混ぜ合わせる事によって白色W(W=B+Y)を合成する。「塊状」というのはZnSSe板状の多結晶ということである。

100341

また、本発明は、InGaN系以外の青色発光LEDの上にZnSSe結晶からなる蛍光板を積み重ねた白色発光素子をも提案する。蛍光材は、塊状のZnSSe結晶でも良いし、粉末固化状のZnSSe結晶でもよい。

[0035]

2. 蛍光を励起する青色光の波長を410nm~470nmにする。

これは青色光でも短波長の方であり図3の色度図において左下のmnの部分の発光に対応する。そのような短波長の青色光は2nSe系(2nCdSe活性層:485nm; j点)では作れない。それでGaN系(InGaN活性層)のLEDを用いる。InGaN/サファイヤ・LEDは実績、寿命、コスト、信頼性の点でも使いやすいものである。だから本発明は、LEDの点では先述の従来技術(A) YAG+InGaN-LEDのものと共通する。もちろん今後の技術開発の結果、InGaN系以外の青色発光素子が実現されれば、その素子に置き換えて本発明を適用することができる。しかし本発明は蛍光材がYAGでない。新規な物質を用いる。

[0036]

3. 黄色光の主波長を568nm~578nmにする。

この黄色光と前述の青色光を合わせることによって色温度が3000K~1000Kの 任意の白色を合成することができる。

[0037]

4. 本発明はZ n S e と Z n S の混晶であるZ n S S e 結晶を用いる。高純度のZ n S S e は蛍光を発しない。発光中心となるドーパントが必要である。ドーパントはA l 、 I n、G a、C l、B r、I のいずれかである。本発明で用いる蛍光材は、Z n S S e 結晶中にA l、I n、G a、C l、B r、I の少なくとも 1 元素以上の不純物(ドーパント)が  $1 \times 1$  0  $^{1}$   $^{7}$ 

[0038]

10

20

30

30

50

ドーパントとしてA1、In、Ga、C1、Br、I0何れかを使うのはZn Se 基板を 蛍光板として使う従来例(B)と同じである。しかし本発明はZn Se ではなく、Zn SSe を蛍光板とする。さらにLE DがZn Cd Se だけではなくIn Ga Nである。Zn SSe を蛍光材とするのは新規である。Zn SSe を蛍光材とするのは新規である。Zn SSe を蛍光材といなかった。

[0039]

また、本発明はZnSeではなく、ZnSSeの塊状あるいは粉末固化状の蛍光材とする。 LEDもZnCdSe(485nm青色発光)でなく、それより波長の短い410~470nmの青色光をも使用する。 In GaNでなくても410~470nmの青色光を発光するものであればよい。塊状(多結晶の一枚板)ZnSSeが最も良い。散乱が少ないし吸水性がないので劣化しにくく長寿命である。塊状のZnSSeはエポキシ樹脂やシリコン樹脂等の透明樹脂よりも熱伝導が桁違いに大きいので、蛍光材(ZnSSe)中で発生した熱を外部に放散させやすい。そのためZnSSe 蛍光材やそれを取り巻く樹脂(仮に使用する場合)の温度上昇が抑制できるので、その劣化が起こりにくい。

[0040]

また塊状の蛍光材であれば、その表面での光の入射や反射を制御しやすいので粉末状の蛍光材を使用したときと比べ、光の取り出し効率を高めることが可能である。しかし、結晶成長が難しくて簡単ではなく高コストになる。 ZnSSe粉末を樹脂で固めた粉末蛍光板やガラス等の透明素材は製造容易で低コストである。効率は劣り寿命も劣るが充分使用に耐える。また、LEDチップの樹脂モールドの際の樹脂にZnSSe粉末を混合して白色LEDを作製しても構わない。この場合樹脂モールド形成と粉末蛍光板作製を一体で行うことになる。

[0041]

5. ZnSeはバンドギャップが狭く、ZnSはバンドギャップが広いので、混晶比 xによってその中間のバンドギャップのものを作ることができる。本発明の蛍光材の材料は、ZnSSe 結晶中のZnSの組成比をx、ZnSe の組成比を (1-x) として白色を合成する場合、熱処理を施したZnSSe 蛍光材を使用するときはxを0. 4 < x  $\leq$  0. 6 にする。また、熱処理を施さないZnSSe 蛍光材を使用するときはx を0. 3  $\leq$  x  $\leq$  0. 6 にする。

[0042]

6. 先述のように Z n S S e は塊状のものを用いるのが良い。 さらに言えば蛍光板を構成する Z n S S e 結晶の平均粒径を蛍光板の厚みより大きくするのが望ましい。

[0043]

多結晶の場合でも粒径が大きい方が良い。それは粒界に水が混入しやすいということもあるが、それだけではない。粒界で光が乱反射され吸収されることがあり光学的な損失の原因になる。それで粒界が大きい方が良いのである。多結晶の平均粒径が蛍光板の厚み以上のものがより適している。この場合どの粒塊(grain)も厚み方向には単結晶を保ち、平均粒径は蛍光板の面方向において定義される。

[0044]

[0045]

8. また、410nm~470nmの青色発光するLEDならInGaN系でなくても使用できる。

[0046]

9. ZnSSe e結晶中のZnSの組成比をx、ZnSe の組成比を (1-x) とし、青色光発光LEDの発光波長を $\lambda_{LED}$  としたとき、 $\lambda_{LED} \ge 1239/(2.65+1.63x-0.63x^2)$  nmとするのが望ましい。ZnSe のバンドギャップは 2.7 e V で吸収端波長が 460 nm である。ZnS のバンドギャップは、3.7 e V で吸収端波長が 460 nm である。ZnS のバンドギャップは、3.7 e V で吸収端波長が 460 nm である。ZnS のバンドギャップは、3.7 e V で吸収端波長は 335 nm である。発光波長  $\lambda_{LED}$  の式の中は 2.65 となっており、バンドギャップは 2.7 となっている。混晶  $2nS_xSe_{1-x}$  のバンドギャップは近似的に 2.7 となっている。混晶  $2nS_xSe_{1-x}$  のバンドギャップは近似的に 2.7 となっている。 2.7 となっている。 2.7 によって与えられる。 バンドギャップで 2.39 ( 2.7 を割ると吸収端波長を 2.7 によって与えられる。 バンドギャップで 2.39 ( 2.7 を割ると吸収端波長を 2.7 によって与えられる。 2.7 によって与えられる。 つまり上の式は本発明で使う蛍光材の混晶 2.7 SSe のバンドギャップより低いエネルギーを持つ(長波長の)青色光で蛍光材を励起するのが良いと言っているのである。それは色度図上で 2.7 によっても領域 2.7 を続いるというのとは全く別の話しである。

[0047]

少し複雑であるが、この条件はInGaN-LEDの青色光がZnSSe蛍光材の表面で吸収されず内部にまで到達して内部で吸収されて蛍光を発生するという条件である。半導体はバンドギャップより高いエネルギー(短波長)の光をすぐに吸収してしまう。塊状としたといっても蛍光材の表面は吸水の為劣化している可能性がある。だから表面を使いたくない。内部まで青色光が到達して内部でドーパントを励起して発光するようにしたいものである。そのため吸収されにくいZnSSeのバンドギャップよりも低いエネルギーの青色光を用いるということである。

[0048]

10. ZnSSe 蛍光板はそのままでも使うことができる。しかし、Zn雰囲気で熱処理を施したZnSSe 結晶を蛍光板として使用するのが良い。熱処理によって欠陥が減少し散乱や非蛍光吸収が減少するからである。

[0049]

【発明の実施の形態】

ZnSeとZnSの混晶であるZnS $_x$ Se $_{1-x}$ 結晶ではドーパント(A1、In、Ga、Br、C1、I)の他に混晶比 $_x$ が自由に選べるパラメータとして存在する。 $_x=0$ のZnSeはバンドギャップEg $_{ZnS}$ 。=2.7eV、 $_x=1$ のZnSはバンドギャップがEg $_{ZnS}=3$ .7eVである。つまり1eV程度大きい。 $_x$ によってバンドギャップは変化する。ZnSSeの蛍光はドナー・アクセプタ遷移によるらしいということが分かってきた。3族、7族ドーパントを入れることによって比較的深いドナー、アクセプタの両方が生成される。そのドナー・アクセプタ遷移によって蛍光が出る。だから蛍光中心波長 $_1$ Qはバンドギャップ波長 $_2$ Bg( $_2$ Bg)よりかなり長いものとなる。

[0050]

すると、バンドギャップEgを変えるとドナー・アクセプタ遷移による蛍光の波長Λqも変化させることができるということである。蛍光中心波長ΛqがバンドギャップEgによるということがΖnSSeの便利な点である。

[0051]

[0052]

[0053]

20

10

30

20

40

ここで混入密度が小さいと充分な発光を得ることができない。  $1 \times 10^{1.7}$  cm $^{-3}$  程度以上の不純物(ドーパント)の混入(ドーピング)が必要である。これ以上の濃度であって濃度を増やすと黄色光の比重を高め、濃度を減らすと青色光の比重を高めることができる。 蛍光材の厚みを変化させることによっても、そのようなことは可能である。

[0054]

ただしZnSe系やZnSSe系やZnS系の蛍光材料は耐水性に欠けるという問題がある。経年変化によって水を吸収し劣化する。YAGなど通常の蛍光剤は粉末を透明樹脂、透明ガラスに分散して使う。粉末状の蛍光剤を本発明に利用することは可能であるが粉末状の蛍光剤は耐水性の面で問題があるので、その問題を克服するためには蛍光材は塊状のものとする方が好ましい。粉末を使う場合は透明樹脂の中にZnSSe粉末を分散させて固め板状とする。粉末蛍光板は製造容易で安価になりうる。

[0055]

ここで耐水性の問題であるが、蛍光材の表面積が相対的に大きい場合に問題となる。耐水性を高めるためには表面積を極力狭くするのが効果的である。半径rの球の表面積は $4\pi$  $r^2$ であり、体積は $4\pi$  $r^3$ /3である。表面積/体積の比は3/rである。その比を下げようと思えば半径rを大きくすれば良いのである。

[0056]

そのためには粉末状のZnSSeを使用するより、大きい塊状の単結晶もしくは多結晶ZnSSeの蛍光板を使用すれば良い。塊状の蛍光材というのは自己矛盾のようで聞き慣れないが、ZnSSeは塊状にすれば蛍光材として利用できよう。そうすれば、蛍光材体積に対する表面積の割合が非常に小さくなるので、耐水性が格段に向上する筈である。また、放熱性が高いメリットも生じる。

[0057]

通常、粉末だから「蛍光剤」と書くのである。本発明では微粉末でない塊状のZnSSeをも使うから「蛍光材」または「蛍光板」とも書くことにしよう。

[0058]

ただし、仮に上記のような蛍光板を使用しても蛍光板表面近傍で青色光が全て吸収され、蛍光板内部に青色光が進入することなく、蛍光板の表面のみが蛍光を発生するような場合は、表面の影響が強く出るので、やはり耐水性の問題が顕在化する。それにLED光が蛍光板表面で殆ど吸収されるならば内部の蛍光材は無駄になり非効率である。そもそも通常の蛍光体で蛍光剤を粉末とし樹脂に分散するのは全ての蛍光剤に光が当たるようにするための工夫であった。本発明では塊状の蛍光板としているのだから、光が表面に留まらず内部まで入るようにすることが必要である。それが通常の蛍光剤と多いに事情の異なるところである。内部までLED光を入れるにはどうすれば良いのか?

[0059]

LEDの青色光に対し、ZnSSeが殆ど透明であれば良いのである。通常の蛍光剤は不透明でそんなことはないが本発明では塊状の蛍光板を使うからLED光に対し透明のものを用いる。では透明にするにはどうすれば良いか?本発明者は、蛍光板を構成するZnSSe結晶の禁制帯幅(バンドギャップ;Eg)より小さなエネルギーを持った青色光を使用すれば良い、ということに気付いた。

[0060]

幸運なことにZ n Sはバンドギャップが広くて、I n G a N - L E D の出す L E D 光のエネルギーよりも高い。Z n S e のバンドギャップはI n G a N - L E D の光のエネルギーより低い。適当な混晶比 x で、I n G a N 青色発光素子の発光波長  $\lambda$  L E D に対応するエネルギーに等しいバンドギャップ E g をもつ Z n S S e が存在する。その臨界混晶比より大きい混晶比 x をもつ Z n S S e を蛍光材とすれば、バンドギャップが広くなり L E D 光に対し透明になる。L E D 光は蛍光板の内部まで浸透できるはずである。塊状の蛍光材をL E D 光に対し透明にするという課題はそれによって鮮やかに解決される。

[0061]

そうすれば、青色光に対する蛍光板の吸収係数が小さくなり、蛍光板内部にまで青色光が

進入し、蛍光板全体で青色光が発光することになる。劣化した表面の影響が小さくなるし、内部の蛍光材も有効に利用できる。

## [0062]

反対に青色光LEDの発光波長 $\lambda_{LED}$ がZnSSe混晶蛍光材のバンドギャップよりも長い(エネルギーが低い)としてもよい。

#### [0063]

で与えられる。エネルギーをeVで表現し、波長をnmで表現するとそれらは反比例し、 その比例定数は1239であるから、LED青色光波長 λ <sub>LED</sub> とZnS組成xの関係と して、

## [0064]

## 【数1】

$$\lambda_{LED} \ge \frac{1239}{2.65 + 1.63x - 0.63x^2}$$
 (nm) (2)

## [0065]

を満たせばよい。これは蛍光材の組成xが決まったとしてInGaN-LEDの波長範囲を決める不等式である。混晶比xを変化させてZnSSeバンドギャップEg、バンドギャップ波長λgを式(2)によって計算すると次のようになる。

#### [0066]

#### 【表1】

ZnS混晶比xを変化させたときにZnSSe蛍光体の内部まで浸透するために必要な発光ダイオードの発振波長の最小値 λ LEDMINの表

	х			λ <sub>LEDMIN</sub> (nm)
О				4 6 7
0.	1			4 4 1
0.	2			420
0.	2	5	2	4 1 0
0.	3			4 0 2
0.	4			387
0.	5			3 7 4
0.	6			3 6 4
0.	7			3 5 6
0.	8			3 4 9
0.	9			3 4 4
1.	0			3 3 9

30

20

40

## [0067]

20

30

40

50

条件にはならない。 $0 < x \le 0$ . 252の範囲ではバンドギャップ波長が410nm以上であるから、(2)式がInGaN-LEDの発光波長 $\lambda_{LED}$ を限定する条件となる。また、InGaN以外でも発光波長が410nm $\sim 470$ nmの青色を発光するものであればよい。

[0068]

 $\lambda_{LED}$  は 410 n m  $\sim$  470 n m とするので、例えば x=0. 1 の場合は 470 n m >  $\lambda_{LED}$  > 441 n m、x=0. 2 の場合は 470 n m >  $\lambda_{LED}$  > 420 n m となる。 x=0 の場合は式(2)から  $\lambda_{LED}$  > 467 n m となり、 470 n m 以下という条件を満足している。このように LED 光が蛍光板内部へ入る条件を満足していても、色度図において蛍光主波長が 568 n m  $\sim$  578 n m でなければならないので x=0 は不適になるのである。

[0069]

逆に InGaN-LEDの波長  $2L_{ED}$  が先に決まっており、それに対する蛍光板の 2n S混晶比xを限定するものだというようにも式 (2) を解釈することもできる。

[0070]

蛍光板のZnS組成xはこれだけではなくて先述のように蛍光主波長 $\Lambda$ qが $568nm\sim578nm$ でなければならないのでそのような条件が全て満足されるように決めるべきである。ZnSSeの蛍光波長 $\Lambda$ qはバンドギャップEgによって決まるのであるが、その関係は未だ解析的にハッキリしたものではない。後に実験の結果によって、それを説明する。

[0071]

さて Z n S S e 蛍光板であるが単結晶であるのが最適である。単結晶では粒界が存在しないという利点がある。それに加えて微細な Z n S S e 蛍光板を作成する上で加工し易いという利点がある。つまり適当な厚みを持った面方位(100) Z n S S e 基板を劈開することによって、任意の大きさの立方体状の Z n S S e 蛍光板を容易に作成することができる。しかし必ずしも単結晶でなくても良い。多結晶でも構わない。多結晶では劈開によって分割できないが機械的に切断すればよい。多結晶粒界での光吸収や光散乱が変換効率を低下させてしまうので、多結晶の粒界が大きい方が好ましい。できれば平均粒界が Z n S S e 蛍光板の板厚より大きいことが望ましい。単結晶や多結晶の Z n S S e は製造容易でなく高コストになるので、それが好ましくない場合は粉末の Z n S S e 蛍光板とすればよい。透明樹脂や透明ガラスによって固めた粉末蛍光板は散乱損失や吸水性による劣化という問題があるが低コストであるという利点がある。

[0072]

ZnSSe蛍光板の青色光が入射する側の面は、入射効率を高めるためにミラー研磨する事が望ましい。粗面であると乱反射するからである。ZnSSe蛍光板のそれ以外の面に関しては必ずしもミラー研磨する必要はないが、加工上の必要に応じてミラー研磨してもよい。加えて入射面に反射防止膜を形成すればよりいっそう好ましいと考えられる。反射防止膜は透明な誘電体膜で形成する。一層でも可能であるが多層膜にすると反射防止の性能が向上する。

[0073]

また Z n S.S e 蛍光板内で発生した黄色光の出射効率を高めるための表面加工を施すのも有用である。

[0074]

青色光の波長であるが、445nm近辺が有利だと説明した。しかしながら必ずしも445nmでなければならないというものではない。 LEDの青色光の発光波長の違いによる発光効率の変化や、蛍光板の変換効率の変化もあるので、本当に最適の波長は青色光発光 LEDの技術動向によって変化する。

[0075]

しかしながら、ZnSSe蛍光板を使用して青色光の一部を黄色光に変換するのであるから変換ということから考えると青色光発光の主波長が410nm~480nmの範囲にな

ければならない。それをはずれると明らかに効率が低下してしまう。だから  $410nm\sim480nm$  の範囲の主波長の青色光を使用すべきである。しかし色度図を見て白色を作るということから考えると InGaN-LED 青色光の主波長は  $410nm\sim470nm$  とするのがよい。

#### [0076]

この範囲の青色光を使用して白色を実現するためには、ZnSSe蛍光板の発光の主波長は568nm~578nmにすべきである。これは色度図を見て分かることである。

#### 1.00771

このような主波長 (568 n m  $\sim$  578 n m) をもつ蛍光を示すには Z n S S e 結晶中の Z n S の組成比 x を 0 . 4 < x  $\leq$  0 . 6 にすればよい。

#### [0078]

青色LEDとしてInGaN系のLEDを使用する場合、現在の技術では400nm~450nm近辺の波長で最も発光効率が高く、それよりも長波長になると発光効率が低下する。発光効率から言って青色光の波長は450nmより短い方がより好ましいが、470nm以下の波長でもよい。だから青色光LEDとしてInGaN‐LEDを用いる場合は、その発光主波長は410nm~470nmということになる。先述の青色光の範囲の内470nm~480nmは、白色を作る570nm~580nm蛍光を出すことはできるがLEDの効率が低くなるので省かれる部分である。

### [0079]

ZnSSe 結晶の青色光に対する吸収係数であるが、Zn 雰囲気中での熱処理の温度によって調整することができる。熱処理によって青色光の吸収が増えるようになる。したがって、白色を合成するために適当な量の青色光を黄色光に変換させるためには、この吸収係数の調整が有用である。熱処理しないZnSSe 蛍光板を用いることもできる。そのときはZnSSe 結晶中のZnSの組成比x を O .  $3 \le x \le O$  . 6 にすればよい。

## [0080]

## 【実施例】

[実施例1 (ZnS混晶比xによる蛍光波長の変化)]

Z n S S e 蛍光板発光のZ n S 組成比(x)依存性を調べるために、x = 0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6のZ n S S e 結晶をヨウ素を輸送媒体とする化学輸送法で作製した。この結晶から切り出したZ n S S e 基板に1000 $^{\circ}$  の温度でZ n 雰囲気で50時間熱処理し、Z n S S e 蛍光板を作製した。

### [0081]

この Z n S S e 基板に波長 4 4 0 n m の光を照射したときに発せられる蛍光の波長分布から、中心波長(色度図上の点)を見積もった。結果を表 2 に示す。

## [0082]

## 【表2】

熱処理をした蛍光板ZnSxSe╷-xの混晶比xを変えて440nmの

青色光を照射し混晶比xと蛍光の主波長の変化のΛαを示す表

ZnSSeのx	蛍光主波長 A q
0	5 8 5 n m
0.1	583nm
0.2	581nm
0.3	5 8 0 n m
0.4	578nm
0.5	5 7 5 n m
0.6	5 7 1 n m
0.7	5 6 7 n m
0.8	5 6 2 n m

40

30

2.0

30

## [0083]

色度図の分析から、蛍光は主波長が568nm~578nmである事が条件となる。 ZnS混晶比が0.6を越えると568nmより短くなる。0.4以下であると578nmを越えてしまう。この結果からZnS組成比xは0.4<x≦0.6が最適であることが判明した。蛍光の中心波長というのはLEDの発光波長のように鋭いピークを持つものではない。蛍光だから、なだらかな山になり、その中心波長である。

### [0084]

#### [0085]

### [0086]

通常は図1のように2本のワイヤによって電極とリードを接続するのであるが、ここではワイヤボンディングではなくて、電極30を大  $\Gamma$ 型リード24に、電極32を小  $\Gamma$ 型リード25に裏返して付けている。リード24、25は相互に浸透し合っているが接触していない。InGaN-LED27は裏返しなので青色光はサファイヤ基板の方から上に向かって発射される。サファイヤ基板の上にZnSSe蛍光板28が載っている。 窪み26には拡散剤(SiC粉末)を分散した透明樹脂が充填してある。それらをモールド樹脂36でモールドし砲弾型の発光素子を製作した。それに通電すると、InGaN-LED27から青色光が出て、それが蛍光板で黄色となる。それが透明樹脂で拡散されて広がってゆく。それによって色温度が3000Kの白色を得る事ができた。図5は青色光Bによって黄色光Yが励起され青色光Bと黄色光Yが混合して外部へ出てゆき白色となる様子を示す

## [0087]

## [0089]

[実施例4 (未熱処理蛍光板の場合の2nS混晶比xによる蛍光波長の変化)] 熱処理を

しないZ n S S e 蛍光板発光のZ n S 組成比(x)依存性を調べるため、x = 0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8のZ n S S e 結晶をヨウ素を輸送媒体とする化学輸送法で作製した。この結晶から熱処理を加えずZ n S S e 蛍光板を切り出した。これらの蛍光板に波長4 5 0 n m の青色光を照射したときに発せられる蛍光の波長分布から主波長を見積もった。その結果を表 3 に示す。

#### [0090]

### 【表3】

未熱処理の蛍光板ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>の混晶比xを変えて450nmの

青色光を照射し混晶比xと蛍光の主波長の変化の Aqを示す表

ZnSSeのx	蛍光主波長 Λ q
0	発光しない
0.1	5 8 2 n m
0 2	5 8 0 n m
0.3	5 7 8 n m
0 . 4	576nm
0.5	572nm
0.6	5 6 8 n m
0.7	560 n m
0.8	5 5 0 n m

20

30

10

## [0091]

蛍光主波長の条件が5.6.8 n m  $\sim 5.7.8$  n m なので、未熱処理のZ n S S e 蛍光板のZ n S 組成比 x は上記の結果から x = 0 .  $3\sim 0$  . 6 が適していることがわかった。 x = 0 の Z n S e は熱処理をしないと発光しないので蛍光主波長というものはない。

#### [0092]

x=0.1~0.6のZnSSe蛍光板の中からx=0.4のものを選び、ZnSo.4 Seo.6 単結晶から切り出した厚み200ミクロン、面方位(100)のZnSSe基板を用意した。このZnSSe基板には熱処理を施さず両面ミラー研磨して厚み100ミクロンにした。このZnSSe基板をスクライブブレークして、300ミクロン角・厚み100ミクロンのZnSSe蛍光板を作製した。

[0093]

40

## [0094]

## 【発明の効果】

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 CeドープYAG蛍光剤を分散させた透明樹脂によって青色発光InGaN-

LEDを囲んでLEDの青とYAGの黄色の組み合わせによって高い色温度の白色を生成できる非特許文献1にかかる砲弾型にした白色LED (YAG/InGaN-LED) の構造を示す断面図。

- 【図2】 AI、Ga、In、Br、Cl、Iの何れかをドーパントとして含むZnSe 基板上にZnCdSe エピタキシャル層を形成し、ZnCdSe 発光部からの青色によってZnSe 基板の不純物を励起して黄色を発生させZnCdSe の青色とSA発光の黄色を組み合わせることによって白色を生成する特許文献 I にかかる白色LED(ZnSe/ZnCdSe) の構造を示す断面図。
- 【図3】 白色をLEDの青色と蛍光の黄色との組み合わせによって生成する白色発光素子の白色の原理を説明するための色度図。
- 【図4】 波長の短い青色を発生するInGaN-LEDとAl、Ga、In、Br、Cl、Iの何れかをドーパントとして含むZnSSe蛍光板とを組み合わせ、InGaN-LEDの青色によってZnSSe蛍光板を励起して黄色を発生させ任意の色温度の白色を発生させることのできる本発明の白色LEDの構造を示す断面図。
- 【図5】 InGaN-LEDの青色光によって、ZnSSe蛍光板を励起し黄色の蛍光を発生し、青色光と黄色光を混合することによって白色を得る本発明の原理を説明する図4のLED、蛍光材の部分の拡大断面図。

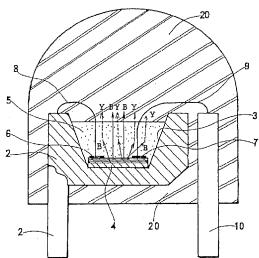
## 【符号の説明】

- 2 Γ型リード
- 3 凹部
- 4 InGaN-LED
- 5 YAG蛍光剤を分散させた樹脂
- 6 電極
- 7 電極
- 8 ワイヤ
- 9 ワイヤ
- 10 直線リード
- 20 透明樹脂
- 22 不純物ドープZnSe基板
- 24 Γ型リード
- 25 Γ型リード
- 2 6 凹部
- 27 InGaN-LED
- 28 ZnSSe蛍光板
- 29 拡散剤を分散した透明樹脂
- 3 0 電極
- 3 2 電極
- 36 モールド樹脂

10

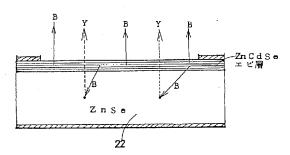
20

【図1】 非特許文献 1 白色発光素子 A

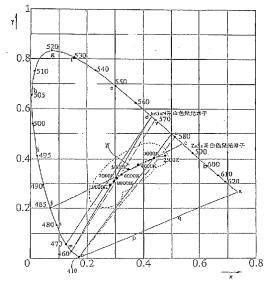


【図2】

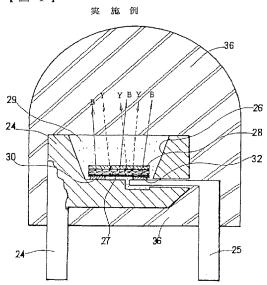
特許文献 1 白色発光素子B

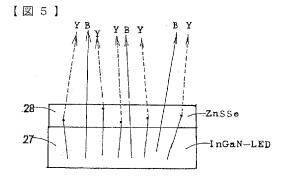


[図3]



[図4]





# フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭53-014181 (JP, A)

特開昭59-181485 (JP, A)

特開昭56-155285 (JP, A)

特開2000-261034 (JP, A)

特開2000-082845 (JP, A)

(58) 調査した分野(Int. Cl. <sup>7</sup>, DB名)

H01L 33/00

CO9K 11/08

C09K 11/62

C09K 11/88

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2004-253592

(43)Date of publication of application: 09.09.2004

(51)Int.Cl.

H01L 33/00 C09K 11/08 C09K 11/62 C09K 11/88

(21)Application number: 2003-042030

(71)Applicant:

SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing:

20.02.2003

(72)Inventor:

**FUJIWARA SHINSUKE** 

## (54) WHITE LIGHT EMITTING DEVICE

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a long-life white light emitting device of a small size and light weight which enables the generation of white light at a desired temperature, by prohibiting temperature rise in a fluorescent and a resin surrounding it by diffusing outside the heat generated in the fluorescent and thus prohibiting deterioration of performances, and which suppresses irregular reflection of light caused by the fluorescent to enhance efficiency in taking out light.

SOLUTION: A fluorescent plate made of a massive ZnSSe which contains any of Al, Ga, In, Br, Cl and I by 1017cm-3 or more or made of a powder thereof which is solidified with a resin, is combined with an InGaN-LED which emits blue color of 410nm-470nm. This blue color excites the ZnSSe fluorescent plate for generation of yellow color which is to be combined with the blue color to ultimately produce white color. The ZnSSe in a mass absorbs no water and thus causes no deterioration. Harmonization of the long-life InGaN-LED with the massive ZnSSe of no deterioration provides a long-life white light emitting element.

